


SELF-DEPOSITION TYPE EPOXY RESIN COATING COMPOSITION AND METHOD FOR COATING

Publication number: JP3188176

Also published as:

Publication date: 1991-08-16

 WO9105023 (A)

Inventor: BASHIIAA EMU AAMETSUDO; ROHISA EMU
JIYAYASURIYA; TOOMASU AARU HOPUKINZU

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:

- international: B32B15/092; C08G18/58; C08G18/79; C08L63/00;
C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00;
C09D175/04; B32B15/08; C08G18/00; C08L63/00;
C09D5/08; C09D163/00; C09D163/02; C09D175/00;
C09D175/04; (IPC1-7): B32B15/08; C08G18/58;
C08L63/00; C09D163/02; C09D175/04

- European: C08G18/58; C08G18/79K; C09D5/08D; C09D163/02

Application number: JP19900263703 19901001

Priority number(s): US19890416167 19891002

Report a data error here

Abstract of JP3188176

PURPOSE: To obtain the title compsn. with which an active metal surface can be coated with a tightly adhered polymer film by incorporating a specified epoxy resin ingredient, an emulsifier ingredient, a crosslinking agent ingredient and an accelerator ingredient, and furthermore a coloring agent, a minute solid material and water, as arbitrary ingredients. **CONSTITUTION:** A compsn. suitable for depositing a film on the surface of an active metal is obtd. by incorporating 1-20wt.% epoxy resin ingredient (A) consisting of a molecule of formula I (wherein A is a group of formula II; n is 0-20), an emulsifier ingredient (B) in a sufficient amt. for emulsifying the ingredient A, 0.1-20wt.% crosslinking agent ingredient (C) consisting of a molecule (a) contg. 2 or more functional groups which can mix with the ingredient A and enter a chem. addition reaction with epoxy groups by heating at 100 deg.C and an ingredient (b) contg. 1 or more blocked NCO groups, an accelerator ingredient (D) which can dissolve out an active metal of a solid object having a surface comprising the active metal and is contained in a sufficient amt. for the dissolution speed to reach at least 0.02g equivalent of metal ions per dm² of a naked metal surface in the bath at 20 deg C per hr, and furthermore a coloring agent (E), a minute solid material suitable for a filler (F) and water (G) constituting the rest of the compsn as arbitrary ingredients.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

ナノ粒子成分を含有することを特徴とする請求項1記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、活性金属表面に密着性のよいポリマー薄膜を被覆することができる水溶液組成物（溶液又は分散体）の使用に関するが、この被覆は、単にこの液状組成物と接触させるだけで可能で、被覆の厚さは接触時間が長ければ長いほど厚くなり、この液状組成物は、活性金属との接触がなければ、固体ポリマーが自然に沈降、凝固することがない安定なものである。（この用語のためには、「活性金属」なる用語は、鉄及び亜鉛において鉄より活性な全ての金属及び合金を含むものと理解するものとする。）このような液状組成物は、本明細書及び従来技術においては、「自己析出」又は「自己析出性」組成物、分散体、乳剤、懸濁液、溶、溶液などの用語で呼ばれている。自己析出（化学的析出）、電気析出（電気メッキ）と対照されることが多いが、電気メッキは、極め

る3行に提示されている。他の実施例は、米国特許第4,186,213号明細書、特に第3欄の第53行から第4欄の第48行までに更に提示されている。

自己析出組成物に使用が好適なエポキシ樹脂及びこの樹脂に対する橋かけ結合剤の例は、全てハウエル、ジュニア（Howell, Jr.）の特許である1979年12月25日付け米国特許第4,189,693号及び1980年1月1日付け米国特許第4,233,157号の明細書に記載されている。しかし、橋かけ結合剤としてイソシアネートを使用することは、これらの特許明細書には提示されていないし、本発明の出発点らが一般に見出したところによると、これらの特許の提示する方法に従って行う操作では、20〜25秒にて自己析出組成物との単位接触時間1分間当たり17ミクロン（ $\mu\text{m}/\text{min}$ ）以下の厚さの自己析出被膜しか形成されない。

合成ポリマー乳剤を調製するに当たって、「均質化」を行うこと、つまり、比較的大きな分散粒子を含む始めの乳剤中に界面活性剤の存在下に親液分散能力を付与し、より小さな分散粒子を

て類似の被膜を形成することができるが、被覆されるべき表面を親液層と接触することによって始めて被覆が行われるという違いがある。

特に、本発明は、エポキシ樹脂を基材とする高品質の被膜を形成する自己析出に関するものである。

(従来技術及び課題)

シュタインブレッチャ（Steinbrecher）らの1971年7月13日付け米国特許第4,592,699号は、自己析出に関する初期の基本特許の一つである。この特許の提示するところによれば、自己析出物は、一般に適当なポリマーラテックス、適量の可溶性溶剤又は酸化剤、例えば過酸化水素又は過クロロ酸イオン、単化物イオン、及びpHを約2.5〜3.5の範囲に調整するための十分な酸を含有する。

好適なポリマー分散体、顔料、及び自己析出される被膜の大部分を構成することができる他の成分の例は、米国特許第4,411,937号明細書、特に第3欄の第24〜50行及び第7欄の第23〜

含む、より安定な乳剤を生成することは、バンデルボッフ（Vanderhoff）らの1973年12月4日付けの米国特許第4,177,177号明細書に提示されている。

1985年6月にミネソタ州、セントポールの3M社が発行した「フルオラド（Fluorad）™被覆液添加剤」なる題名の製品情報用子には、FC-430添加剤を使う場合に溶液に起こりやすいクレープやクレターなどの被覆欠陥が記載されている。

本発明の目的は、従来技術で達成されるものより一層保護性能が優れた、厚くかつ連続的なエポキシ基封表面被膜を比較的急速に自己析出するに好適な組成物及びその方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

以下、本発明を説明する。実施例に記載の場合を除いて、又は特記を限り、本明細書において物質の量又は反応条件を示す数字は、すべて「約」なる語で修飾されていると理解するものとする。

さて、本発明者が見出したことは、第一被覆形

成分として、(1)ビスフェノールAのグリシジルエーテルから誘導されたエポキシ樹脂及び(2)このようなエポキシ樹脂の硬化促進剤を含有する自己析出液は、以下の二つのやり方で、改良することができるということである。場合によってはこれら二つのやり方を組み合わせても有効である。これらの二つのやり方とは、一つは、(1)十分に多量の乳化剤を用いると、乾燥や硬化工程において被膜にクラック発生したりブレーダー状の穴が開くというような表面欠陥の発生を防ぐことができるということであり、二つには、樹脂溶液中に安定であるので自己析出液に好ましい完全にブロックしたジオソシアネートを、実際に有用な速度で被膜形成を容易に行わせるために、これを唯一成分又は主成分とする硬化促進剤として使用することができるということである。

本発明の方法によって達成される重要な利点の一つは、被膜形成速度の大きいことである。室温にて5 mm/sec.を超える速度が容易に達成される。

ホキシシル、及びカルボン酸無水物のような官能基を含有する分子であって、式1の分子と混合し、少なくとも100°Cでの温度に加熱するとエポキシ基と化学反応を起こすことが可能なもの、及び

(2) 少なくとも二つのイソシアネート基を含有する分子であって、各イソシアネート基は、従来のブロック剤でブロックされたものであるか、あるいはウレタン(urethane)構造を形成することによって内部的にブロックされたもので、このブロックされたイソシアネート基は室温ではヒドロキシシル基と認められる程度の速度では反応しないが、少なくとも100°Cでの温度に加熱するとブロックが解けてこのヒドロキシシル基と急速に反応するもの。

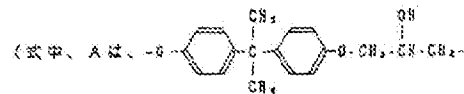
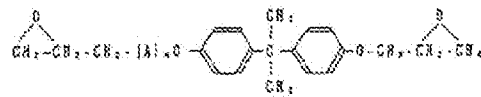
のうちの一種、又は二種から選択される硬化剤成分0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、

(3) 促進剤成分、例えば、酸、酸化剤、及び/又は錯合剤であって、少なくとも20°Cでの温度

特開平3-188176(4)

本発明による自己析出液の好ましい組成物は、本質的に以下の組成物から成る。

(A) 以下の式1:



n は、0~50、好ましくは0~20、より好ましくは、0~6の整数である)を有する分子から成るエポキシ樹脂成分1~20重量%、好ましくは2~10重量%、

(B) 成分(A)を安定に乳化するのに十分な量の乳化成分、

(C) 以下の分子の種類:

(1) 少なくとも二つの官能基、例えば、アミンアミド、イミン、チオール、ヒドロキシシル、カル

にて組成物と接触する活性金属表面から、被膜金属表面に平方センチメートル当たり一時間当たり金属イオン少なくとも0.02グラム当量の速度で活性金属を溶解させるに十分な量の促進剤成分、及び、任意成分として、

(B) 顔料、染料、又は他の化学的に安定な着色剤、

(D) 組成物から生成される被膜に加えられる充填剤として好適な種かく砕いた固形分、例えば、

ケイ酸塩、ホウ酸塩、雲母、タルク、及び粘土など、及び、

(E) 組成物の硬さを調整する水。

ちなみに、この組成物は、活性金属との接触がない状態で室温にて30日間の貯蔵期間においても安定に乳化されている。

成分(A)は、好ましくは500~10,000の範囲、より好ましくは800~7,000の範囲の平均分子量を有する。成分(A)の分子当たりのエポキシ基の平均数は、好ましくは、1.7~2.5の範囲、より好ましくは1.9~2.1の範囲である。

特開平3-188176(5)

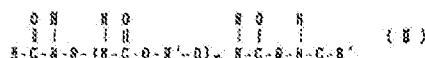
組成物(B)は、技術に熟知のどんな好適な物質でもよい。しかしながら、組成物(B)は従来の技術には達成されていない別の性質を有するように選択することが極めて好ましい。この別の性質とは、自己析出によって形成される被膜によって付与される下地の金属の耐食性を許容し得ない程度に減少させることなく組成物から形成する被膜における穴(Holes, Spots)生成というような被膜欠陥の生成を防止する能力である。

本出願人は、特定の理論に束縛されるのは好まないが、従来の技術においてオキシン樹脂系の自己析出組成物を用いて被覆する際に発生する被膜欠陥は、架橋反応の進行の間に起こる相分離に関連して起こるものと信じている。この相分離は、架橋反応の開始の平坦剤性及び架橋されたポリマー分子の成長性に起因して発生し、従来の未反応樹脂から離れた一又はそれ以上の相を自然発生的に分離するものである。従来の界面活性剤である乳化剤を大量に用いれば、このような被膜表面欠陥を防止することが可能であることは分かっ

てはいるが、この目的に必要な量は、極めて大量であるので、被膜の保護特性という価値は喪失されてしまう。というのは、おそらく他の成分との反応によって、形成ポリマー被膜の化学構造を変化させ、その保護特性という価値に有害なものにしてしまうからであろう。しかしながら、ある種の脂肪酸系乳化剤、特に非化脂肪酸系ポリマー性エステルは、このような弊害が存在しないということが見出された。従って、この非化脂肪酸系ポリマー性エステルを、全組成物基準でテリットルあたり0.1〜2.0グラム(g/l)、より好ましくは0.3〜1.0 g/l、又はさらにより好ましくは0.5〜0.5 g/lの濃度で用いることは、極めて好ましいものである。

成分種類(C)③を用いる場合は、その構成要素として末端基にアミン、カルボン酸、又はアミド基を有するのが好ましい。

一般に好ましくように、成分種類(C)③を用いる場合は、一般式II:



(式中、R、R'はそれぞれ独立に、アミン、アルコール、アミド、又はオキシン分子から最も活性な水素原子を置換して得られる一価の基(moiety)であり、R、R'はそれぞれ独立に、炭素原子2〜20個を有し芳香族系及びカルボニル系の不飽和結合以外の不飽和結合を有しない炭化水素又は酸素原子が全てカルボニル基に存在するカルボニル炭化水素から、同じ炭素原子とは結合していない二個の水素原子を置換させて誘導される二価の炭化水素又はカルボニル炭化水素であって、そしてnは、0〜20、好ましくは0〜10の範囲の整数である)の分子からその構成要素が選択されることが好ましい。ブロック基B、B'は、同じものであるのが好ましいのであるが、脂肪族、脂環式化合物、芳香族、又はアルキル芳香族モノアルコール、モノアミド、モノアミン、又はモノオキシンからでも誘導することができる。

ブロック基がアミドであることが最も好ましい。

成分(D)は、炭化水素酸及びその塩、ケイ素化水素酸及びその塩、シラン炭化水素酸及びその塩、第二族イオン、酢酸、酒酸、硫酸、磷酸、過酸化水素、ペルオキシン酸、クエン酸及びその塩、並びに炭石酸及びその塩から成る群から選択するのが好ましい。この組成物のpHは、2〜4の範囲であるのが好ましい。

本発明の方法は、活性金属表面を有する対象物と本発明の自己析出組成物とを、上記のように、金属の表面に予め定められた厚さのポリマー被膜を形成させるに十分な時間接触させる工程、自己析出組成物と接触後被覆された金属表面を自己析出組成物から取り出す工程、被覆された金属表面を水洗し、密着されていない余剰の自己析出組成物を被膜のより密着性のある部分から取り除く工程、及びこの水洗した表面を加熱して、原料の被膜を形成させる工程を含む。

選択的によいのであるが、被覆された被膜の中にさらに好ましい反応を起こさせる薬剤を水洗後

特開平3-188176 (B)

に含ませておくことは差し支えない。この水洗は、ウェット被覆表面と自己析出被覆物との間の接触が終了した後で行われる。また、あるいは、ウェット被覆被覆に対する別の処理組成物を、水洗後にこのウェット被覆と接触させることも差し支えないが、この時このような処理の後には、更に水洗を行って、しかる後に処理された被覆を最終的に加熱することになる。

一般に、本発明の組成物を用いると、水道水又は脱イオン水で水洗後加熱することによって優れた品質の最終被覆が得られ、従来行われているクロム酸などによる後処理の必要性がない。これらの後処理の多くは、クロム又は他の環境的に望ましくない成分が含まれるので、本発明を用いれば、これらの望ましくない処理を行わなくて済むので好ましい。被覆されるべき表面と、本発明における組成物との接触、水洗液との接触、又は他の処理組成物との接触は、どんな従来の方法で行ってもよい。例えば、浸漬、スプレー、ロールコートなどなどであり、これらを組み合わせて行う

ことも包含して差し支えない。

本発明の方法の自己析出被覆物と活性金属との接触は、0.5～10分間の時間であるのが好ましく、より好ましくは1～3分間である。接触は、最終被覆厚さ15～50μm、より好ましくは24～35μmとなるような時間行うのが好ましい。ウェット被覆を水洗してから、場合により後処理した層の最終加熱は、130～200℃、より好ましくは150～195℃の温度で、2～60分間、より好ましくは10～30分間行われる。

本発明の実施は、以下の実施例から更に理解されよう。

自己析出被覆を調製する第一工程は、各成分の特定の分散体を調製することであり、この分散体は最終的な自己析出被覆の原料となる。

実施例1及び2 (分散体)

これら実施例に用いた成分は、以下の表であった。

成分	重量部	重量部
実施例1 実施例2		
エポキシ (Epon TM) 樹脂100IF	300	400
EPDI-8F 1540 TM	100	132
アリバール (Ariopal TM) CO-435	18	25
ヘキサデカン	25	35
トルエン	720	532
メチルイソブチルケトン	80	532
(「MIBK」)		

脱イオン水 2370 2348

エポキシ (EponTM) 100IF 樹脂は、シェルケミカル社 (Shell Chemical CO.) から市販のエポキシ樹脂であり、エポキシ基当量あたりの重量約500を有し、エポキシクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応によって製造される。EPDI-8F 1540TMは、市販のジエチルジメチルシリコン、ジイソシアネートプレポリマーであって、内部ブロックウレチドン (Urethane) 構造を有し、デュルズ アメリカ社 (Dulz America) から市販されている。アリバール (AriopalTM) CO-435 は、市販の乳化剤で

あって、分子重当たりエチレンオキシド平均4個と結合したアルキルフェノールで、GAF社 (GAF Corporation) から市販されている。

分散体を製造するために、エポキシ樹脂、ブロックされたジイソシアネート、及びヘキサデカンを、トルエン及びMIBKの混合液中に一緒にして全て溶解した。次にこの溶液を乳化剤と混ぜて脱イオン水に溶解した。得られた混合物は、最初是不安定であったが、マントンゴーリン分散機 (Manton-Gaulin DispersatorTM) を用いて均質化して、安定なエマルジョンを形成した。次にロータリーエバポレーター中で真空下で、有機溶媒の全部と水少しを除去し、水中に樹脂とブロックしたイソシアネートとを安定に分散させたものを製造した。これらの分散体の固形分含有量は、実施例1に対しては17.9重量%で、実施例2に対しては20重量%であった。

実施例3及び4 (分散体)

これらを実施例に用いた成分は、以下の表であった。

特開平3-188176(7)

成 分	使用重量部	
	実施例1	実施例4
エポン (Epon TM) 樹脂1001P	75	455
IPDI-8P 1540 TM	25	60
アリバル (Arlipal TM) CO-436	5	14
ヘキサデカン	?	25
トルエン	100	532
メチルイソブチルケトン	100	532
(「MISX」)		
脱イオン水	619	2348

これらの実施例の分散体は、実施例1及び2と同じやり方で調製した。ただし、実施例3に対しては、マントンゴーリン分散液でなく、超音波式ホモジナイザーを使用した。最終の固形分含有量は、実施例3に対しては15.9重量%で、実施例4に対しては31.0重量%であった。

次に上に記載のように調製した分散体を用いて、自己析出浴を調製し、これを以下に記載のように実際の被覆に使用した。

実施例5

本実施例においては、次の初期組成を有する自己析出浴を使用した。

成 分	使用重量部
実施例1からの分散体	250
脱イオン水	663
オートホレティック (Autophoretic [®]) スターター215	53
AB-255 TM カーボンブラック顔料	4
フルオラド (Fluorad TM) FC-430	0.4
ダウファックス (Dowfax TM) 361	0.04

オートホレティック (Autophoretic[®]) スターター2 (8は、ヘンケル社 (Henkel Corporation) のパーカー・アムケム事業部 (Parker-Amchem Division) から市販の陽性の酸化第二鉄溶液である。AB-255TMカーボンブラック顔料は、ボーデンケミカル社 (Borden Chemical Co.) から市販されている。フルオラド (FluoradTM) FC-430 は、3M社からの製品で、その製造者の記載によれば、実質的に純粋な高化脂肪族系ポリマーエステル類

の混合物である。ダウファックス (DowfaxTM) 2 A-1は、ダウケミカル社 (Dow Chemical Co.) から市販の界面活性剤である。

寸法約8.8×10.1mmの角型試験用の薄い被覆パネルを、市販のアルカリ性浸漬タイプのクリーナーに浸漬して洗浄し、次に水道水で更に脱イオン水で水洗した。このように調製したパネル試料を、上記の組成を有する陽性自己析出浴に浸漬した。浸漬時間は各々第1表に記載の通りである。次に、これらの試料を被覆浴から取り出し、水を切り、60秒間自然乾燥し、水道水で60秒間水洗し、再び水を切り、60秒間自然乾燥し、そして最後に脱イオン水又は水道水で被覆浴から付いた余剰の液を完全に除去するに十分な時間水洗した。かくして被覆した板を次に180〜190℃に維持したオーブンで20分間乾燥し、固体被覆を得た。形成した被覆の厚さも第1表に示す。

第1表: 実施例5に対する被覆時間及び厚さ

被覆時間、分:	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
形成した被覆の厚さ、 μ m	13	18	23	25	32

このようにして調製した被覆試料は、肉眼から明らかに認められるようなクラック、クレーター、スポット又は他の被覆均一性に係る欠陥は存在せず、望ましい高度の艶があり、従来の塩水腐蝕試験法で測定すると、良好な耐塩性があり、また耐湿性も良好であった。

実施例6

これは、実施例5と同じやり方で行った。ただし、使用自己析出浴は以下の組成を有する。

成 分	使用重量部
実施例5からの分散体	250
脱イオン水	663
オートホレティック (Autophoretic [®]) スターター215	53
AB-255 TM カーボンブラック顔料	4
フルオラド (Fluorad TM) FC-430	1.0
アリバル (Arlipal TM) 8P110	2.3

アリバル (ArlipalTM) 8P110は、C A F社から市販の乳化剤で、その納入業者の記載によれば、アルキルフェノール/エチレンオキシド複合体の

特開平3-188176(日)

アンモニウム塩である。

この組成物で被覆された材料は、実施例5からの同様な厚さを有する被覆を有する材料と同等同等の耐食性、即ち耐腐食性があった。

実施例7

これは、実施例5と同じやり方で行った。ただし、最終水洗は、水酸化アンモニウムでpHに調整した水（脱イオン水）で行った。実施例5に比して、幾ば同程度に良好であり、耐食性はこれより少し良好であった。

（発明の効果）

本発明の組成物を活性金属表面に保護被膜することによって、従来の技術より比較的低濃度の自己析出する、保護性能が優れ、深くかつ連続的なエポキシ樹脂被膜被覆が得られる。

第1頁の続き

④Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 09 D 183/02	P J Q	8416-4 J
175/04	P H P	7802-4 J
// C 08 G 18/58	N E K	7602-4 J